

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-096750
(43)Date of publication of application : 08.04.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/08

(21)Application number : 04-011211
(22)Date of filing : 24.01.1992

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(72)Inventor : TANAKA MITSUTOSHI

(54) NON-AQUEOUS BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a non-aqueous battery, which can be used under the low- temperature condition, by sealing a battery with the dissolving mixture of pitch and non-Si group rubber.

CONSTITUTION: Sealant including the dissolving mixture of pitch and rubber, of which principal chain is made of carbon and which has the double bond in the principal chain or the side chain, is sealed to foot a non-aqueous battery. As a pitch, blown asphalt, which has a high softening point and the excellent elasticity and a small temperature sensitivity, is advantageous among the asphalt. As a high polymer compound having the rubber-like elasticity at an ordinary temperature or near there, non-Si group rubber is desirable, and for example, styrene-butadiene rubber, nitrile rubber or the like is desirable. Among them, ethylene-propylene-diene monomer rubber, of which principal chain is composed of tetraary copolymer of ethylene unit, propylene unit and diene unit, is most desirable. Mooney viscosity thereof is selected in a range of 30-150 for advantage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

This Page Blank (uspto)

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-96750

(43)公開日 平成6年(1994)4月8日

(51)Int.Cl.⁵

H01M 2/08

識別記号

序内整理番号

FI

技術表示箇所

T

X

審査請求 未請求 請求項の数2(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-11211

(22)出願日 平成4年(1992)1月24日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 田中 光利

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水電池

(57)【要約】

【目的】低温に強い非水電池を提供する。

【構成】正極、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、ピッチと、非シリコン系ゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたもの。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、非シリコン系ゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

【請求項2】 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体である請求項1 10 に記載のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、軽金属を負極活物質とする非水電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】負極の活物質に軽金属を用いる非水電池では、軽金属が水と非常に反応しやすいため、電池容器に完全密閉構造が要求される。電池容器は、缶又は金属部品と、絶縁性封口体（ガスケットとも言う）とにより構成されるが、密閉を完全にするため、缶又は金属部品と絶縁性封口体との間には、シーラント（封止剤とも言う）が介在されている。このシーラントとしては、従来様々なものが提案されてきた。中でも、最も広く用いられているのは、アスファルト、コールタール等のビッチ（瀝青物）である。特開昭56-32671、特開昭57-194453、特開昭58-10365、特開昭59-859は、ビッチを単独で、シーラントとして用いたもので、それぞれ、適切な物性値の銘柄を選ぶ事で、高温（例えば摂氏60度）保存時の耐漏液性が向上するとしている。しかし、これらは高温保存時の耐漏液性が完全でなく、以下のようなビッチとの混合物が提案された。その一つは特公昭61-36344に提案の方法で、ビッチに鉱物油を混ぜることで、高温（例えば摂氏60度100日、あるいは摂氏60度-摂氏マイナス10度ヒートサイクル）保存時の耐漏液性が一層向上するとしている。また、別の一つは実開昭57-194254、特開昭58-112246、特開昭59-78443、特開昭63-80471に提案の方法で、ビッチにシリコンゴムを混ぜる事で、高温（例えば摂氏60度100日、あるいは摂氏60度-摂氏マイナス10度ヒートサイクル）保存時の耐漏液性が向上するとしている。また、ビッチに熱可塑性または熱硬化性樹脂を混合する方法は特開昭59-91660、特開昭63-202845に提案されている。これらは、樹脂として、酢酸ビニル、あるいは、アタクチックポリプロピレンを混合することで、高温（例えば摂氏60度、摂氏70度、あるいは摂氏60度-摂氏マイナス10度ヒートサイクル）保存時の耐漏液性が向上するとしている。さらに、特公 50

昭63-1706に提案の方法では、ビッチ（アスファルト）とゴムラテックス（スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロブレンゴム、エチレンプロピレンゴム）のいずれかあるいはこれらの混合物を、カチオン界面活性剤とともに水に分散懸濁させたカチオン性の水性ディスパーションをシーラントとして用い、高温（例えば、摂氏45度相対湿度90%1か月から12か月）保存時の耐漏液性が向上するとしている。これらの改善工夫された従来技術によれば、確かに高温保存時の耐漏液性が向上できるが、このような方法によってしても、低温に保存されたときは必ずしも十分な耐漏液性とは言えなかった。

【0003】電池の使用環境は近年厳しさを増しつつある。とくに非水電池は発電要素に水を使わず低温で凍る事なく使用できることから極寒の地で用いられる可能性が高く、低温に強くなければならない。このような過酷な要求にたいして、従来のビッチ系シーラントは満足なものではなかった。即ち、従来のビッチ系シーラントで密封された電池では、低温に保存された時、特に低温ヒートサイクル（例えば摂氏マイナス30度、あるいは摂氏マイナス60度と摂氏0度を折り返す低温のみのヒートサイクル）でわずかながら、ものによっては容易に、液漏れを生じるのである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術の欠点を鑑み、低温に強い非水電池を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明が解決しようとする課題は次の手段で解決する事ができた。

（1） 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、非シリコン系ゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

（2） 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体である（1）に記載のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

【0006】本発明のビッチ（瀝青物）とは、石炭、木炭、石油などの乾留によって得られるタールを蒸留したときの釜残油またはこれに類似した天然産油の総称で、コールタール（石炭の熱処理で得られるタール分）、木タール（石炭の熱処理で得られるタール分）、石油アスファルト（石油を精製したときに得られる釜残油、石油ビッチとも言う）、及び天然アスファルト（天然に湖底や岩石中から産する）に分類される。このうちコールタール、木タールはその中に強い発ガン性物質を多く含み有害物質に指定されている事から、アスファルトが好ま

しい。アスファルトのうち、針入度、軟化点、伸度などの物性のコントロールが容易な点で石油アスファルトがより好ましい。石油アスファルトの成分は油状成分（飽和炭化水素、芳香族炭化水素の混合物とされ、メジウム、ベトロレン、マルテンなどと呼ばれる）、樹脂状成分（アスファルト樹脂、アスファルト酸などを含むとされる）、微粒子状炭素成分（アスファルテン、カーベン、ピロピチューメンに分類される）からなるとされ成分による明確な区別が難しいが、JIS-K2207では生産工程の違い（ブローイングの有無）と出来上りの物性の違いによってストレートアスファルト（10種）とブロンアスファルト（5種）に分類している。このうち、軟化点が高く弾力性に富み感温性が小さい点でブロンアスファルトが最も好ましい。ブロンアスファルトの中では、JIS-K2207で定義される針入度（摂氏25度）の範囲が、好ましくは0から40、より好ましくは5から30、最も好ましくは10から20のもの、JIS-K2207で定義される軟化点の範囲が、好ましくは摂氏60度以上、より好ましくは80度以上、最も好ましくは90度以上、両者の最も好ましい具体的組み合わせ例は、針入度10-20かつ軟化点90度から100度のもの、あるいは針入度10-20かつ軟化点135度から155度のものである。

【0007】本発明のゴムとは常温付近でゴム状弾性を有する高分子化合物（総称はエラストマーと言う）の一種である。高分子化合物にはエラストマーの他、プラスチックがある。プラスチックとは熱可塑性、熱硬化性の高分子化合物の総称であるが（例えばポリ酢酸ビニル、アタクチックポリプロピレン、ポリスチレンなど）、これらは本発明に用いようとするとは十分な効果を発揮できない。ゴムには多くの種類があるがこれらの中で、非シリコン系ゴムが良く、さらに、主鎖または側鎖に二重結合を有するゴムか又は主鎖が少なくとも2種類の重合性モノマーの共重合体である非シリコン系ゴムが好ましい。

【0008】本発明では以下に例として挙げたように多種類の非シリコン系ゴムが使用される。これらは単一種でビッチと混合されてもよいし、必要に応じて複数種でビッチと混合されてもよい。本発明に用いられる非シリコン系ゴムの好ましい例は、次のとおりである（（ ）内はASTM略語。以下この略語で表現する）。天然ゴム（NR）、イソプレンゴム（IR）、ブタジエンゴム（BR）、1,2-ポリブタジエン（1,2-BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、クロロプレンゴム（CR）、ニトリルゴム（NBR）、ブチルゴム（IIR）、エチレン-プロピレンゴム（EPM、EPDM）、クロロスルホン化ポリエチレン（CSM）、アクリルゴム（ACM、ANM）。これらのうち、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、エチレン-プロピレンゴム（EPM）、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーゴム（EPDM）がより

好ましい。中でも主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体のゴムであるEPDMが最も好ましい。

【0009】本発明に用いられるEPDMはムーニー粘度（摂氏100度での値。この値が高いほど分子量が高い）20から200が好ましく、中でも30から150がより好ましく、さらに40から80が最も好ましい。本発明に用いられるEPDMはジエン単位として様々なものが考えられるが、中でも、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボネンが好ましく、さらにエチリデンノルボネンがより好ましい。本発明に用いられるEPDMは広い範囲のエチレン/プロピレン比率（重量比）をとることができる。その範囲は50/50から70/30が好ましい。本発明に用いられるシーラントはビッチ/EPDM混合比率（重量比）を任意に取ることができる。その範囲は、ビッチ/EPDM混合比率（重量比）が99/1から30/70が好ましく、中でも98/2から80/20がより好ましい。

【0010】本発明に用いられるEPMはムーニー粘度20から200が好ましく、中でも30から120がより好ましい。本発明に用いられるEPMは広い範囲のエチレン/プロピレン比率（重量比）をとることができる。その範囲は50/50から70/30が好ましい。本発明に用いられるシーラントはビッチ/EPM混合比率（重量比）を任意に取ることができる。その範囲は、ビッチ/EPM混合比率（重量比）が99/1から30/70が好ましく、中でも98/2から80/20がより好ましい。

【0011】本発明に用いられるSBRはムーニー粘度20から200が好ましく、中でも30から80がより好ましい。本発明に用いられるSBRは広い範囲のスチレン/ブタジエン比率（重量比）をとることができる。その範囲は15/85から30/70が好ましい。本発明に用いられるシーラントはビッチ/SBR混合比率（重量比）を任意に取ることができる。その範囲は、ビッチ/SBR混合比率（重量比）が60/40から30/70が好ましい。

【0012】本発明に用いられるNBRはムーニー粘度20から200が好ましく、中でも30から80がより好ましい。本発明に用いられるNBRは広い範囲のアクリロニトリル/ブタジエン比率（重量比）をとることができる。その範囲は15/85から30/70が好ましく、中でも15/85から25/75がより好ましい。本発明に用いられるシーラントはビッチ/NBR混合比率（重量比）を任意に取ることができる。その範囲は、ビッチ/NBR混合比率（重量比）が70/30から30/70が好ましい。

【0013】また、ゴムとビッチの組み合わせの具体例は、好ましくはNRと石油アスファルト、IRと石油アスファルト、BRと石油アスファルト、1,2-BRと

石油アスファルト、SBRと石油アスファルト、CRと石油アスファルト、NBRと石油アスファルト、IIRと石油アスファルト、EPMと石油アスファルト、EPDMと石油アスファルト、CSMと石油アスファルト、ACMと石油アスファルト、ANMと石油アスファルトである。より好ましくは、SBRとブロンアスファルト、NBRとブロンアスファルト、EPMとブロンアスファルト、EPDMとブロンアスファルトである。さらに最も好ましいものは、ゴムとしてEPDM、ビッチとしてブロンアスファルトを用い、ビッチ/EPDM混合比率(重量比)が97/3から85/15のものである。この組成のシーラントを用いた非水電池は低温に強く南極や北極の気温に相当す摂氏マイナス60度におかれても漏液しない。そればかりか摂氏マイナス80度付近まで耐漏液性を示す。他のゴムを用いた非水電池は、EPDMよりは劣るものの、ビッチ(ブロンアスファルト)/SBR(スチレン量24重量%)混合比率(重量比)が40/60で摂氏マイナス40度、ビッチ(ブロンアスファルト)/NBR(アクリロニトリル量22重量%)混合比率(重量比)が50/50で摂氏マイナス30度まで漏液しない(ビッチ(ブロンアスファルト)単独では摂氏マイナス10度で漏液する)。

【0014】本発明において、ビッチと、非シリコン系ゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封させる具体的な方法は、ビッチ及び非シリコン系ゴムを別々にまたは同時に非極性有機溶媒に溶解し混合し、もし必要ならば特開昭54-162138記載のようにシーラント中に含まれる砂・鉄・マンガン・不溶解物等をろ過・沈降等で除去し、適切な粘度に調製した後、正、負極の端子を兼ねた金属製電池ケースの絶縁性封口体と接する部分かその近傍、あるいは、絶縁性封口体の金属製電池ケースと接する部分かその近傍のいずれか又は両方に塗布し、該有機溶媒を蒸発させてシーラント塗布膜を形成する方法である。該有機溶媒としては具体的にはトルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロメタン、等、又は、これらの混合物である。また、加熱により実質的に変成しないゴムの場合、ビッチと、非シリコン系ゴムの溶解混合の方法は、加熱によっても良い。これらの方法で作成されたシーラント液は水を含まないため、電池組み立ての最終工程近く、すなわち、発電要素を組み込んだのちに塗布することも可能で、使用できる工程が限られず好ましい。一方、ビッチと、非シリコン系ゴムを混合する方法として、ビッチを適当な界面活性剤とともに水に分散懸濁し、乳化重合したゴムラテックスと混合し水性ディスパーションとする方法がある。この方法は、充分な低温での強さを与えない。

【0015】本発明で使用する活物質は、非水電池用電極材料であれば良いが、特に、リチウム電池用として、無機化合物正極活物質のうち、Co酸化物(特開昭

52-12, 424, DE-2, 606, 915など)、Li-Co酸化物(US-3, 945, 848, US-4, 340, 652など)、Li-Ni-Co酸化物(EP-243, 926A, 特開昭63-114, 063, 特開昭63-211, 565, 特開昭63-299, 056, 特開平1-120, 765など)、V酸化物(FR 21, 611, 796, 特開昭55-53, 077, 特開昭62-140, 362, 特開昭62-227, 358など)、Li-V酸化物(電気化学4巻432(1980)、ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティー 130巻1225(1983)、特開平2-12, 769など)、Mn酸化物(EP 269, 855, 特開昭63-58, 761, など)、Li-Mn酸化物(特開昭56-136, 464, 特開昭56-114, 064, 特開昭56-114, 065, 特開昭56-148, 550, 特開昭56-221, 559, 特開平1-5, 459, 特開平1-109, 662, 特開平1-128, 371, 特開平1-209, 663, 特開平2-27, 660)、Li-Ni-Mn酸化物(特開昭63-210, 028など)などがあげられる。

【0016】また、有機高分子正極活物質のうち、ポリアニリン誘導体(モレキュラー クリスタル アンド リキッド クリスタル121巻 173(1985)、特開昭60-197, 728, 特開昭63-46, 223, 特開昭63-243, 131, 特開平2-219, 823など)、ピロール誘導体(ジャーナル オブ ケミカル ソサエティー ケミカル コミュニケーション 854 (1979)、DE 3, 223, 544A3 A, DE 307, 954A, 特開昭62-225, 517, 特開昭63-69, 824, 特開平1-170, 615など)、ポリチオフェン誘導体(特開昭58-187, 432, 特開平1-12, 775など)、ポリアセン誘導体(特開昭58-209, 864など)、ポリパラフェニレン誘導体などがあげられる。各誘導体は共重合体も含まれる。この有機高分子化合物については、「導電性高分子」緒方直哉編 講談社サイエンティフィック刊(1990)に詳細に記載されている。

【0017】本発明で言う軽金属またはその合金の負極活物質とは、リチウム金属、リチウム合金(Al、Al-Mn(US 4, 820, 599)、Al-Mg(特開昭57-98, 977)、Al-Sn(として63-6, 742)、Al-In、Al-Cd(特開平1-144, 573))などである。これらは、1次電池としても、2次電池としても用いることができる。

【0018】また本発明で言う軽金属またはその合金の負極活物質とは、リチウム二次電池では、リチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵できる焼成炭素質化合物(特開昭58-209, 864, 特開昭61-214, 417, 特開昭62-88, 269, 特開昭62-21

6, 170、特開昭63-13, 282、特開昭63-24, 555、特開昭63-121, 247、特開昭63-121, 257、特開昭63-155, 568、特開昭63-276, 873、特開昭63-314, 821、特開平1-204, 361、特開平1-221, 859、特開平1-274, 360など）なども言う。

【0019】電極合剤には、通常、カーボン、銀（特開昭63-148, 554）あるいは、ポリフェニレン誘導体（特開昭59-20, 971）などの導電性材料を含ませることができる。

【0020】電解質としては、プロピオンカーボネート、エチレンカーボネート、ガンマ-ブチラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、リン酸トリエステル（特開昭60-23, 973）、トリメトキシメタン（特開昭61-4, 170）、ジオキサラン誘導体（特開昭62-15, 771、特開昭62-22, 372、特開昭62-108, 474）、スルホラン（特開昭62-31, 959）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44, 961）、プロピオンカーボネート誘導体（特開昭62-290, 069、特開昭62-290, 071）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32, 872）、エチルエーテル（特開昭63-62, 166）、1, 3-プロパンスルホン（特開昭63-102, 173）などの非プロトン性有機溶媒の少なくとも1種以上を混合した溶媒とその溶媒に溶けるリチウム塩、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}$ （特開昭57-74, 974）、（1, 2-ジメトキシエタン） 2ClO_4^- （特開昭57-74, 977）、低級脂肪族カルボン酸塩（特開昭60-41, 773）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247, 265）、クロロボラン化合物（特開昭61-165, 957）、四フェニルホウ酸（特開昭61-214, 376）などの一種以上から構成されている。なかでも、プロピオンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンの混合液に LiClO_4 あるいは LiBF_4 を含む電解液が代表的である。

【0021】また、電解液の他に次のような固体電解質も用いることができる。（本発明で言う非水電解液とは以下のような固体電解質を含む。その場合、固体電解質の種類によっては漏液しないが、液体電解質をもつ電池が漏液する状況下で、該固体電解質電池は密閉性が失われ保存性が悪くなるので、本発明は液体電解質電池のみならず固体電解質電池にも適用される）固体電解質は、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩

などが良く知られている。中でも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_3N_{11} 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ （特開昭49-81, 899）、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ （特開昭59-60, 866）、 Li_2SiS_3 （特開昭60-501, 731）、硫化リン化合物（特開昭62-82, 665）などが有効である。有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー（特開昭63-135, 447）、ポリプロピレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー（特開昭62-254, 302、特開昭62-254, 303、特開昭63-193, 954）、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物（US 4, 792, 504, US 4, 830, 939、特開昭62-22, 375、特開昭62-22, 376、特開昭63-22, 375、特開昭63-22, 776、特開平1-95, 117）、リン酸エステルポリマー（特開昭61-256, 573）が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある（特開昭62-278, 774）。また、無機と有機固体電解質を併用する方法（特開昭60-1, 768）も知られている。

【0022】セパレーターは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持つ、絶縁性の薄膜である。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系の不織布やガラス繊維などがもちいられている。

【0023】電極活物質の担体として、正極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムの他に、導電性高分子用には多孔質の発泡金属（特開昭59-18, 578）、チタン（特開昭59-68, 169）、エキスパンドメタル（特開昭61-264, 686）、パンチドメタル、負極には、通常のステンレス鋼、ニッケル、チタン、アルミニウムの他に、多孔質ニッケル（特開昭58-18, 883）、多孔質アルミニウム（特開昭58-38, 466）、アルミニウム焼結体（特開昭59-130, 074）、アルミニウム繊維群の成形体（特開昭59-148, 277）、ステンレス鋼の表面を銀メッキ（特開昭60-41, 761）、フェノール樹脂焼成体などの焼成炭素質材料（特開昭60-112, 264）、 Al-Cd 合金（特開昭60-211, 779）、多孔質の発泡金属（特開昭61-74, 268）などが用いられる。

【0024】集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば良い。例えば、通常用いられるステンレス鋼、チタンやニッケルの他に、銅のニッケルメッキ体（特開昭48-36, 627）、銅のチタンメッキ体、硫化物の正極活物質にはステンレス鋼の上に銅処理する（特開昭60-175, 373）などが用いられる。

【0025】電池の封口の方法には幾つか種類がある。

その一つは、一方の端子を兼ねる金属缶と他方の端子を兼ねる金属フタまたは金属ピンとの間に絶縁性封口体を配置するもので、この方法では、通常、金属缶、絶縁性封口体、フタまたはピンを重ねたのち、金属缶開口部

(あるいはピンの一方)に力を加えて絶縁性封口体を押圧する側への塑性変形を施す事(クリンプ封口、カシメ封口と呼ばれる)で封口される。このような例においては、絶縁性封口体と金属缶の接する面、絶縁性封口体とフタまたはピンの接する面に本発明のシーラントが適用される。封口方法の別の一つは、絶縁を取るためにハーメチックシールを用いる方法である。この方法では、通常フタにハーメチックシールが組み込まれるため、フタの中心と外側で絶縁が取られており、フタの周辺と金属缶と接合には必ずしも絶縁性封口体を必要としない。これをクリンプ封口で封口する場合は、フタの周辺の金属部分と金属缶との間に本発明のシーラントを介在させるとよい。もちろんハーメチックシールをもち、かつ、フタ周辺に絶縁性封口体があり、かつ、クリンプ封口する場合は、絶縁性封口体とフタ、缶との接する部分に本発明のシーラントを介在できる。このほか、電池の形態を問わず、金属と金属、金属と樹脂との押圧によって密閉を保とうとする部位に、本発明のシーラントは広く用いることができる。

【0026】電池の形状はコイン、ボタン、シリンダーなどに適用できる。

【0027】本発明の好ましい実施態様は次のとおりである。

(1) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖が炭素からなり主鎖または側鎖に二重結合を有するゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(2) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖が炭素からなり少なくとも2種類の重合性モノマーの共重合体であるゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(3) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(4) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位の二元共重合体のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(5) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活

質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がスチレン単位、ブタジエン単位の二元共重合体のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(6) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、ビッチと、主鎖がアクリロニトリル単位、ブタジエン単位の二元共重合体のゴムの溶解混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(7) 前記ビッチが石油アスファルトである(1)又は(2)又は(3)又は(4)又は(5)又は(6)記載の非水電池。

(8) 前記ビッチがブロンアスファルトである(1)又は(2)又は(3)又は(4)又は(5)又は(6)記載の非水電池。

(9) 前記ビッチが針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトである(1)又は(2)又は(3)又は(4)又は(5)又は(6)記載の非水電池。

(10) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体のゴムの溶解混合物であって混合比(ブロンアスファルト/ゴム、重量比)が98/2から80/20である混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(11) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体のゴムの溶解混合物であって混合比(ブロンアスファルト/ゴム、重量比)が97/3から85/15である混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(12) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトと、主鎖がスチレン単位、ブタジエン単位の二元共重合体のゴムの溶解混合物であって混合比(ブロンアスファルト/ゴム、重量比)が60/40から30/70である混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

(13) 正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトと、主鎖がアクリロニトリル単位、ブタジエン単位の二元共重合体のゴムの溶解混合物であって混合比(ブロンアスファルト/ゴム、重量比)が70/30から30/70である混合物を含むシーラントで密封

されたことを特徴とする非水電池。

(14) バナジウム化合物の正極活物質、軽金属またはその合金の負極活物質、及び非水電解液からなる非水電池において、該非水電池が、針入度(摂氏25度)10から20のブロンアスファルトと、主鎖がエチレン単位、プロピレン単位及びジエン単位の三元共重合体のゴムの溶解混合物であって混合比(ブロンアスファルト/ゴム、重量比)が97/3から85/15である混合物を含むシーラントで密封されたことを特徴とする非水電池。

【0028】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の趣旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1. EPDMを用いた例

正極活物質としてV6O13を用いた正極(図1の6)、Li-A1負極(A1が20重量%、図1の3)、1mol/リットルLiBF₄(プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの等容量混合液)の電解液、及び多孔質のポリプロピレン膜のセパレーター(図1*20 【表1】

表1 実施例1に用いたシーラントa~h

材料 \ シーラント種	a	b	c	d	e	f	g	h
ブロンアスファルト 10-20(g)	98	97	85	90	85	80	80	40
EPDM (g)	2	3	5	10	15	20	40	60
トルエン (g)	900	900	900	900	900	900	900	900

【0030】比較例1. ブロンアスファルトとシリコンゴムを用いた例

シーラントとして次の組成のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。

組成: ブロンアスファルト 10-20 50 グラム
シリコンゴム 50 グラム
トルエン 900 グラム

【0031】比較例2. アスファルトとSBRの水性ディスパーション混合物を用いた例

シーラントとして次のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。アスファルトをトルエンに溶解しカチオン系界面活性剤とともに水に投入しかくはん分散させたアスファルトディスパーション、及び、乳化重合したスチレン-ブタジエンゴムを水に分散懸濁したゴムラテックスを、重量比で1:1に混合したもの。

【0032】比較例3. ブロンアスファルトとブラストマーを用いた例

シーラントとして次の組成のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。

組成: ブロンアスファルト 10-20 60 グラム
ポリスチレン 40 グラム
トルエン 900 グラム

*の4)を発電要素として用い、ステンレス鋼製の正極端子を兼ねる正極缶(図1の7)、ステンレス鋼製の負極端子を兼ねる負極缶(図1の2)、及び合成樹脂(ポリプロピレン)製の絶縁封口体(ガスケットとも言う)なる部材により、図1に示すようなコイン型リチウム電池を作成した。この際、正、負極の金属端子である正、負極缶と、絶縁封口体との間に、表1のa、b、c、d、e、f、g、hに示す組成のシーラントを塗布・乾燥し、厚さ約10ミクロン(乾燥風によりトルエンを除いた後の厚さの平均)となるよう設け(図2の15、16、17が該シーラント層)。ここで用いたシーラントの材料は、ピッチとして石油アスファルトの一種であるブロンアスファルト10-20(摂氏25度における針入度が10から20の間にあるもの)、ゴムとしてエチレン単位、プロピレン単位、及びジエン単位の三元共重合体であるEPDM(エチレン/プロピレン比率(重量比)=50/50、ムーニー粘度(摂氏100度)=45、ジエンとしてエチリデンノルボネン)であった。

【0029】

【0033】比較例4. ブロンアスファルトと鉱物油を用いた例

シーラントとして次の組成のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。

組成: ブロンアスファルト 10-20 90 グラム
鉱物油 10 グラム
トルエン 900 グラム

【0034】比較例5. ブロンアスファルトのみを用いた例

組成: ブロンアスファルト 10-20 100 グラム
トルエン 900 グラム

【0035】実施例2. SBRを用いた例

シーラントとして表3のi、j、k、l、mの組成のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。ここで用いたシーラントの材料は、ピッチとしてブロンアスファルト10-20、ゴムとしてスチレン単位、及びブタジエン単位の二元共重合体であるSBR(スチレン/ブタジエン比率(重量比)=23.5/76.5、ムーニー粘度=50)であった。

【0036】

【表2】

表2 実施例2に用いたシーラントi~n

材料 \ シーラント種	i	j	k	l	m	n
ブロンアスファルト 10-20(g)	90	80	60	30	20	0
SBR (g)	10	20	40	70	80	100
トルエン (g)	900	900	900	900	900	900

【0037】実施例3. NBRを用いた例

シーラントとして表5の3a、3b、3c、3d、3e、3fの組成のものを用いた他は、実施例1と同様に電池を作成した。ここで用いたシーラントの材料は、ピッチとしてブロンアスファルト10-20、ゴムとしてアクリロニトリル単位、及びブタジエン単位の二元共重*

* 合体であるNBR（アクリロニトリル／ブタジエン比率（重量比）=45/55、ムーニー粘度=43）であった。

【0038】

【表3】

表3 実施例3に用いたシーラントo~t

材料 \ シーラント種	o	p	q	r	s	t
ブロンアスファルト 10-20(g)	90	80	70	30	20	0
NBR (g)	10	20	30	70	80	100
トルエン (g)	900	900	900	900	900	900

【0039】実施例4. EPDMを用いたシリンダー形の例

正極活物質としてV6O13をアルミニウム集電体に塗布したシート状正極（図3の25）、Li-A1負極（A1が20重量%、図3の26）、1mol/リットルLiBF4（プロピレンカーボネートと1、2-ジメトキシエタンの等容量混合液）の電解液、及び多孔質のポリブピレン膜のセパレーター（図3の27）を発電要素として用い、アルミニウム製の正極端子を兼ねる正極ピン・正極キャップ（図3の20、21）、ニッケルメッキ鉄板製の負極端子を兼ねる負極缶（図3の24）、及び合成樹脂（ポリブピレン）製の絶縁封口体（ガスケットとも言う、図3の23）なる部材により、図3に示すようなシリンダー型リチウム電池を作成した。この際、正、負極の金属端子である正極ピン、負極缶と、絶縁封口体との間に、表7のv、wに示す組成のシーラントを塗布・乾燥し、厚さ約10ミクロン（乾燥風によりトルエンを除いた後の厚さの平均）となるよう設けた（図3の22が該シーラント層）。ここで用いたシーラントの材料は、ピッチとして石油アスファルトの一種であるブロンアスファルト10-20（摂氏25度における針入度が10から20の間にあるもの）、ゴムとしてエチレン単位、プロピレン単位、及びジエン単位の三元共重合体であるEPDM（エチレン／プロピレン比率（重量比）=50/50、ムーニー粘度（摂氏100度）=45、ジエンとしてエチリデンノルボネン）であった。

【0040】

【表4】

表4

材料 \ シーラント種	v	w
ブロンアスファルト 10-20(g)	95	90
EPDM (g)	5	10
トルエン (g)	900	900

【0041】比較例6. シリコンゴムを用いたシリンダー型の例

30 シーラントとして次の組成のものを用いた他は、実施例4と同様に電池を作成した。

組成：ブロンアスファルト10-20 50 グラム

シリコンゴム 50 グラム

トルエン 900グラム

【0042】（1）実施例および比較例の電池の漏液試験

上記27種の電池をそれぞれ複数作成し、次の方法により漏液試験を行った。

（ア）漏液試験の方法（低温ヒートサイクル試験の例）

40 エチルアルコールを熱媒体とし、摂氏0度と、摂氏マイナス30度または摂氏マイナス60度または摂氏マイナス80度に温度調節した浴槽を作成し、この熱媒体のなかに上記電池を10分間隔で交互に30回浸漬して試験した（図4）。測定は1温度水準・1電池種につき10個で行い、その中で何個漏液したかカウントした。以下の表で「0、3、・・・」とあるのは「漏液個数が10個のうち0個、3個・・・だった」を意味する。なお、ここに示した温度は熱媒体の温度である。

【0043】（イ）漏液試験結果

50 結果を表5、表6、表7、表8に示した。

【0044】

* * 【表5】

表5 実施例1及び比較例の漏液データ

電池種 ヒートサイクル温度	実施例1								比較例ー				
	用いたシーラント												
	a	b	c	d	e	f	g	h	-1	-2	-3	-4	-5
-30℃ ↔ 0℃	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	3
-80℃ ↔ 0℃	0	0	0	0	0	0	1	1	2	3	8	7	8
-80℃ ↔ 0℃	2	0	0	0	0	1	3	2	4	5	9	8	9

(注) 表中の数字は10コの被検電池の何コが漏液したかを示す。

【0045】

※ ※ 【表6】

表6 実施例2及び比較例の漏液データ

電池種 ヒートサイクル温度	実施例2						比較例ー				
	用いたシーラント										
	i	j	k	l	m	n	-1	-2	-3	-4	-5
-30℃ ↔ 0℃	1	1	0	0	1	1	1	1	2	2	3

(注) 表中の数字は10コの被検電池の何コが漏液したかを示す。

【0046】

★ ★ 【表7】

表7 実施例3及び比較例の漏液データ

電池種 ヒートサイクル温度	実施例3						比較例ー				
	用いたシーラント										
	o	p	q	r	s	t	-1	-2	-3	-4	-5
-30℃ ↔ 0℃	1	1	0	0	1	1	1	1	2	2	3

(注) 表中の数字は10コの被検電池の何コが漏液したかを示す。

【0047】

【表8】

表8

電池種 ヒートサイクル温度	実 施 4		比較例 6
	用いたシーラント		
	v	w	
-30℃ ↔ 0℃	0	0	1
-60℃ ↔ 0℃	0	0	1
-80℃ ↔ 0℃	0	0	3

【0048】これらの結果からわかるように明らかに、実施例1、実施例2、実施例3、実施例4に示した本発明の電池は、比較例に示した従来の電池に比べ、低温ヒートサイクルに強い。その強さは使用するゴムの種類・混合比によって異なる。これらは電池の実際に使用される最低温度を加味して適宜選択すればよい。これらの中でもっとも低温に強いのは実施例1におけるb、c、d、e実施例4における、v、wであった。

【0049】

【発明の効果】本発明は、実施例のように、従来技術で

30 は満足できなかった低温ヒートサイクルで漏液しない非水電池、すなわち低温に強い非水電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン形電池による実施形態例である。

【図2】図1のAで示した部分の拡大図である。この図ではシーラントを示す部分を説明のため強調して（厚みを厚く）かいてある。

【図3】本発明のシリンダー形電池による実施形態例である。この図ではシーラントを示す部分を説明のため強調して（厚みを厚く）かいてある。

【図4】本発明実施例中のヒートサイクル試験の温度パターンを示す図である。本図は一例として摂氏マイナス80度と摂氏0度との交互浸漬の場合を示した。図の横軸は試験開始からの経過時間（分）を示し、縦軸は被検電池と同時に交互に浸漬して測定した熱媒体の温度（摂氏）を示す。

【符号の説明】

- 1 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶
- 3 負極

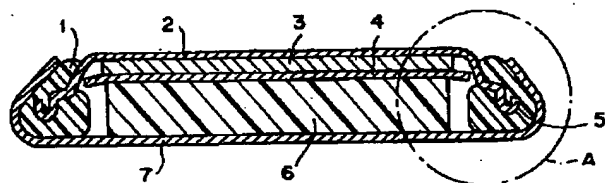
17

18

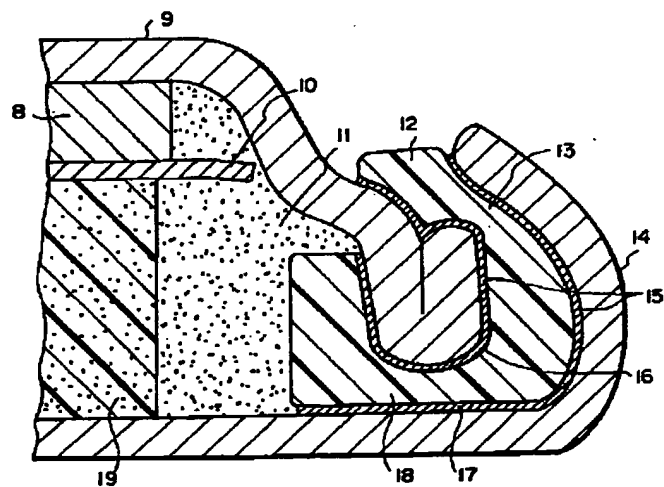
- 4 セバレータ
 5 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
 6 正極
 7 正極端子を兼ねる正極缶
 8 負極
 9 負極端子を兼ねる負極缶
 10 セバレータ
 11 電解液
 12 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
 13 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
 14 正極端子を兼ねる正極缶
 15 シーラント

- * 16 シーラント
 17 シーラント
 18 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
 19 正極
 20 正極端子を兼ねる正極ピン
 21 正極端子を兼ねる正極キャップ
 22 シーラント
 23 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
 24 負極端子を兼ねる負極缶
 10 25 正極
 26 負極
 * 27 セバレータ

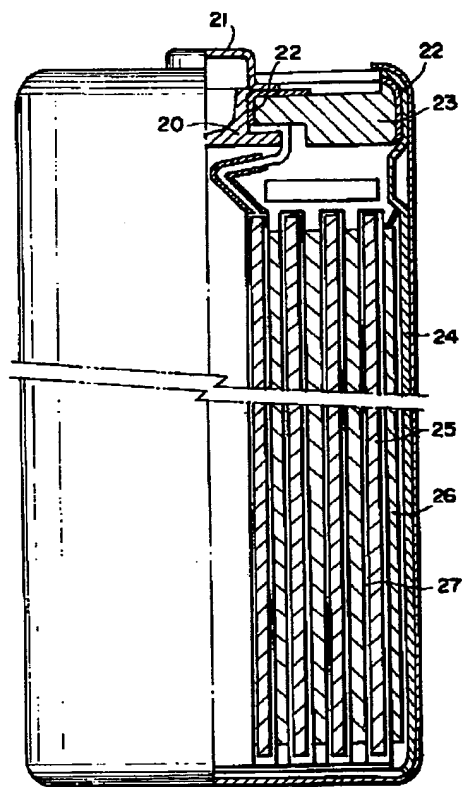
【図1】



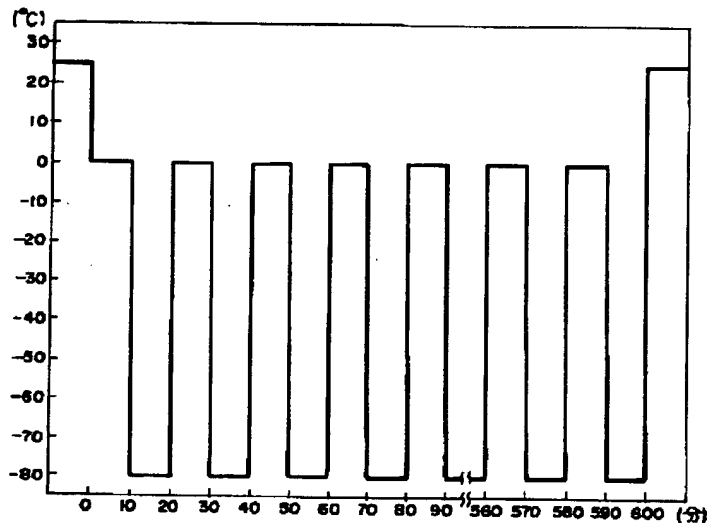
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成5年10月1日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正内容】

【0049】

【発明の効果】本発明は、実施例のように、従来技術では満足できなかった低温ヒートサイクルで漏液しない非水電池、すなわち低温に強い非水電池を提供できる。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のコイン形電池による実施形態例である。

【図2】図1のAで示した部分の拡大図である。この図ではシーラントを示す部分を説明のため強調して（厚みを厚く）かいてある。

【図3】本発明のシリンダー形電池による実施形態例である。この図ではシーラントを示す部分を説明のため強調して（厚みを厚く）かいてある。

【図4】本発明実施例中のヒートサイクル試験の温度パターンを示す図である。本図は一例として摂氏マイナス80度と摂氏0度との交互浸漬の場合を示した。図の横軸は試験開始からの経過時間（分）を示し、縦軸は被検

電池と同時に交互に浸漬して測定した熱媒体の温度（摂氏）を示す。

【符号の説明】

- 1 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶
- 3 負極
- 4 セパレータ
- 5 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 6 正極
- 7 正極端子を兼ねる正極缶
- 8 負極
- 9 負極端子を兼ねる負極缶
- 10 セパレータ
- 11 電解液
- 12 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 13 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 14 正極端子を兼ねる正極缶
- 15 シーラント
- 16 シーラント
- 17 シーラント
- 18 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 19 正極
- 20 正極端子を兼ねる正極ピン
- 21 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 22 シーラント
- 23 合成樹脂（ポリプロピレン）製絶縁封口体
- 24 負極端子を兼ねる負極缶
- 25 正極

26 負極

27 セパレータ

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)